

Concours d'admission session 2016

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. (circulaire n° 99018 du 1^{er} février 1999).

* * *

Ce livret comprend 8 pages numérotées de 1 à 8.

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

Chimie du silicium

A. Le silicium

Le silicium est le second élément en termes d'abondance massique dans la croûte terrestre, après l'oxygène. On le retrouve en grande majorité sous forme de silice ou de silicates, constituant les roches, le sable... L'utilisation par l'Homme de cet élément est assez récente, à l'exception du travail du verre. On le retrouve ainsi comme constituant principal des polymères silylés (silicones) ou dans l'électronique de précision (jonctions pn, panneaux photovoltaïques...). Ce sujet a pour objectif de dresser un inventaire non exhaustif de quelques utilisations du silicium en chimie.

I. Élément silicium

le silicium porte le numéro atomique 14 dans la classification périodique des éléments.

A.1. Donner la configuration électronique complète du silicium en énonçant les règles et lois utilisées.

On retrouve le silicium dans les milieux naturels sous forme de silicates minéraux (structure tétraoxyde de silicium), de silice SiO_2 ou silicates libres tel le silicate de sodium, Na_2SiO_3 ; artificiellement, on trouve des halogénures de silicium comme le tétrachlorure de silicium, l'anion pentachlorosilicate ou SiF_6^{2-} .

A.2. Représenter tous ces composés en représentation de Lewis et en représentation spatiale.

II. Silicium cristallin

Le silicium pur cristallise principalement selon une maille de type diamant : cubique faces centrées avec remplissage d'un site interstitiel tétraédrique sur deux.

A.3. Représenter une maille élémentaire de silicium cristallin.

A.4. Déterminer la coordinence (nombre de plus proches voisins) et l'appartenance (nombre d'atomes dans une maille) de ce cristal.

A.5. Le contact entre les atomes ayant lieu dans les sites tétraédriques et le rayon atomique étant de 118pm, retrouver, en détaillant votre méthode, la valeur du paramètre de maille du silicium cristallin a de 543pm.

A.6. Déterminer la compacité (taux de remplissage) du cristal de silicium décrit.

A.7. En déduire la masse volumique du silicium cristallin.

B. Élaboration du silicium

L'obtention de silicium cristallin est complexe. Disponible en abondance sous sa forme très stable de silice (le sable), plusieurs étapes sont nécessaires pour fabriquer du silicium pur à 99,99% minimum, à l'état de cristaux enchassés (silicium polycristallin) ou monocristal.

I. Silicium métallurgique

Le sable est d'abord traité à haute température (2000K) par du carbone (bois, coke) pour former du silicium de qualité métallurgique (98% de pureté) et du monoxyde de carbone.

B.1. Donner le bilan de la réaction mise en jeu.

Les données thermodynamiques sont disponibles en annexe.

B.2. Définir les grandeurs $\Delta_f H^0$ (kJ.mol⁻¹) et S_f^0 (J.K⁻¹.mol⁻¹).

B.3. Que représentent ces grandeurs en pratique ?

B.4. Quel modèle utilise-t-on pour représenter le comportement d'un couple redox en fonction de la température ? Le décrire.

B.5. Appliquer le modèle d'Ellingham à la réaction considérée, en la décomposant en deux réactions simples faisant intervenir le dioxygène.

B.6. À partir de quelle température a lieu la réaction voulue ?

II. Silicium électronique

Le silicium obtenu par voie métallurgique est amorphe et de pureté insuffisante pour des utilisations électroniques. Pour purifier davantage, le silicium de qualité métallurgique est pulvérisé en présence d'acide chlorhydrique. On isole alors par distillation le trichlorosilane. On élimine ainsi les chlorures métalliques.

B.7. Donner l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de cette phase.

B.8. Les impuretés du silicium métallurgique sont principalement le fer, l'aluminium, le titane ou le calcium. Sous quelle forme, dont on donnera la formule brute, chacun de ces composés est-il éliminé ?

Le trichlorosilane est ensuite mélangé au dihydrogène pour se déposer sous forme de silicium polycristallin (procédé CVD : chemical vapor deposition).

B.9. De quelle réaction s'agit-il ?

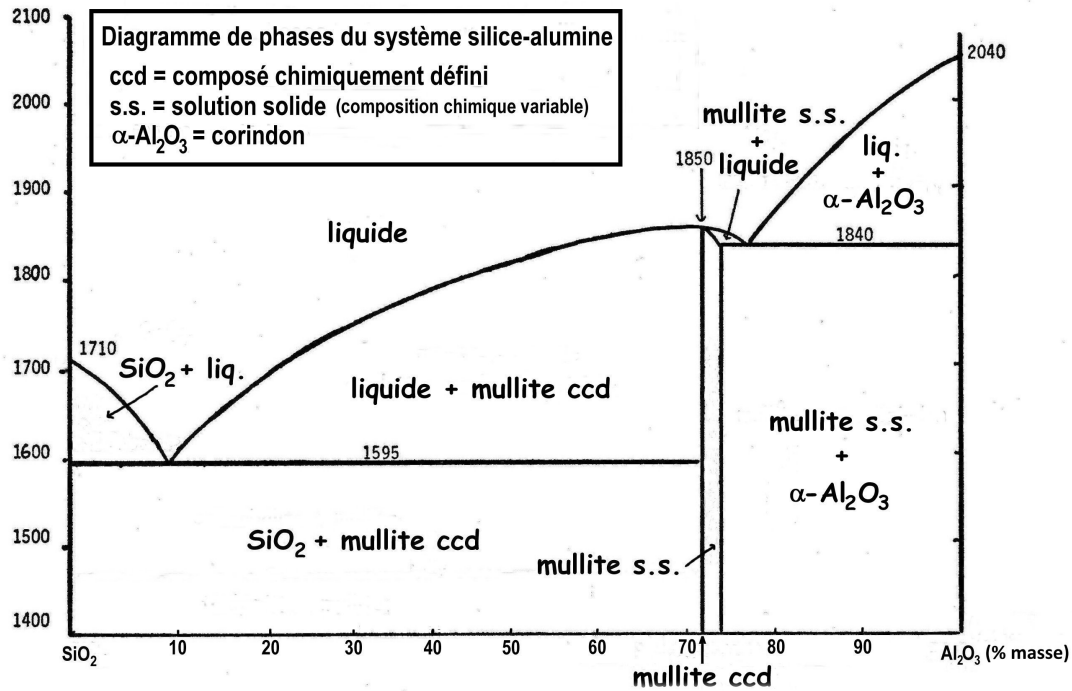
Le silicium obtenu est polycristallin et les impuretés ont été réduites à quelques ppm. Seulement, il peut être nécessaire de purifier davantage le silicium, et obtenir un métal monocristallin. Le procédé Czochralski consiste à plonger un germe de silicium monocristallin dans du silicium fondu à 1450°. Le germe est alors tiré vers le haut, doucement, formant du silicium monocristallin.

B.10. Justifier le fait que le silicium obtenu soit monocristallin.

B.11. Pourquoi ce procédé permet-il de purifier davantage le silicium ?

C. Un matériau silylé : la Mullite

La silice est présente dans la nature sous de nombreuses formes. Parmi les différents minéraux rencontrés, on retrouve un composé formé avec l'alumine : la mullite. On donne le diagramme binaire du mélange silice-alumine ci-dessous :



C.1. Comment un tel diagramme est-il obtenu ?

C.2. Identifier et nommer les courbes remarquables de ce diagramme binaire.

C.3. Définir ce que sont un composé chimiquement défini et une solution solide. Quelle est la différence entre ces composés ?

C.4. Qu'est ce que la mullite ? Quelle est sa composition ? Expliciter votre raisonnement.

C.5. À quoi correspond le point à la température de 1595°C et à une composition de 10% d'alumine environ ?

C.6. Rappeler la formule simple de la variance et la calculer en ce point.

On ajoute à 1kg de mullite ccd fondue à 2000°C 10 moles de silice. On note ce mélange M.

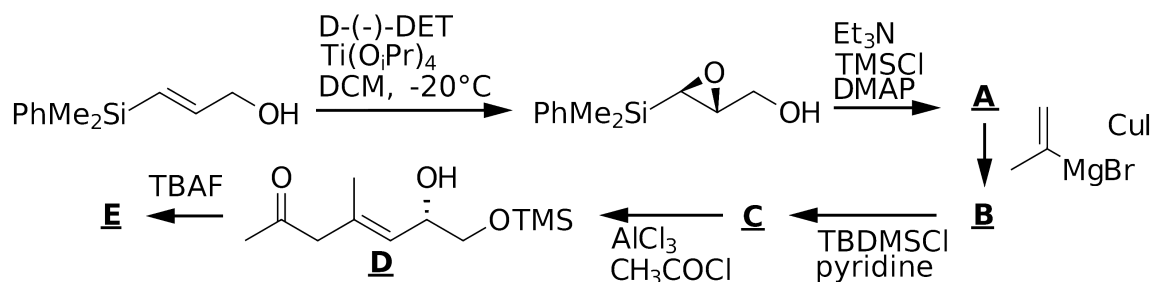
C.7. Quelle est la composition massique du mélange M ?

C.8. Quels sont les constituants (chimiques et physiques) du mélange M à 1700°C ? Donner leurs proportions.

C.9. Représenter l'allure de la courbe de refroidissement du mélange M en fonction du temps en précisant les différentes parties.

D. Le silicium en synthèse organique

Nous allons voir quelques aspects de la chimie organique du silicium. Principalement, il est utilisé dans la protection des groupements alcool, du fait de la force de la liaison Si-O. On considère à titre d'exemple la suite de réactions suivante :



D.1. De quel type de réaction est la première étape ?

D.2. Donner la configuration absolue des carbones asymétriques formés.

D.3. Pourquoi n'obtient-on pas l'autre énantiomère ?

D.4. Déterminer la structure du composé **A**, sachant que la réactivité du silicium est, dans ce cas précis, identique à celle du carbone.

D.5. De quel type de mécanisme s'agit-il ?

D.6. L'écrire dans ce cas.

Le silicium stabilise les charges positives en β et les charges négatives en α . Le réactif est un composé organocuprate : il réagit préférentiellement sur des atomes de carbone liés à des atomes lourds (en termes de masse atomique).

D.7. En déduire la structure de **B**

*La réaction conduisant à **C** est très similaire à celle conduisant à **A**.*

D.8. . Donner la structure de **C**

D.9. Quelle différence spectrale simple s'attend-on à remarquer entre **B** et **C** ?

D.10. Pour la cinquième étape, que forme le mélange réactif? Identifier le type de réaction dans lequel vous avez déjà vu ce mélange de réactifs.

D.11. Donner le mécanisme de cette étape, en se rappelant de la réactivité du silicium donnée plus haut.

D.12. La liaison Si-F a une enthalpie de $610\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparer cette valeur avec celle de la liaison C-C (que vous estimerez approximativement) et de la liaison Si-O.

- D.13.** En déduire le rôle du TBAF.
- D.14.** Pourquoi utilise-t-on l'ion tétrabutylammonium comme contre-ion ?
- D.15.** Représenter et nommer le composé **E**.
- D.16.** Quelles seront les principales bandes caractéristiques de son spectre infra-rouge ?
- D.17.** Quel composé obtiendrait-on par traitement de **E** par l'hydrogène en présence de nickel de Raney puis traitement en milieu acide ?
- D.18.** Quel composé obtiendrait-on par traitement de **E** par l'acétone en milieu acide puis par l'ozone en milieu réducteur ? Les représenter et les nommer.

Annexe

Données thermodynamiques

Composé	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_f^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Si (s)		19
SiO ₂ (s)	-910	42
C (s)		6
O ₂ (g)		205
CO (g)	-110	200
CO ₂ (g)	390	210

Fusion du silicium à 1683K pour une enthalpie standard de changement d'état de 46kJ.mol⁻¹.

Fusion de la silice à 1883K pour une enthalpie standard de changement d'état de 8,5kJ.mol⁻¹.

Constante des gaz parfaits R=8,31J.K⁻¹.mol⁻¹.

Données calculatoires

Atomes	C	O	Al	Si
Masse molaire en g.mol ⁻¹	12	16	13	28

Acronymes utilisés

DCM = dichlorométhane

-TMS = triméthylsilane

DMAP = diméthylaminopyridine

-TBDMS = terbutyldiméthylesilane

TBAF = fluorure de tétrabutylammonium

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcane	2850-2960	forte
C-H	alcène	3010-3100	moyenne
C-H	alcyne	3300	forte
C-C	alcane	600-1500	faible
C=C	alcène	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcyne	2100-2260	variable
C≡N	nitrile	2200-2300	variable
C-O	alcools, acides carboxyliques esters, éthers,	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large

Le diagramme binaire a été fait par Isocrate — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=18868514>.

* *

*